UBER DIE GLEITUNG DER MOLEKÜLE AUF OBERFLÄCHEN FESTER KÖRPER UND IHRE BEDEUTUNG FÜR KRISTALLWACHSTUM UND KRISTALLAUFLÖSUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH - WILHELM - UNIVERSITÄT ZU BERLIN

VON

GANGADHAR ADHJKARJ

AUS PANVEL (BOMBAY)

TAG DER PROMOTION: 3. 2. 1926

BUCHDR. PETERS, CHARLOTTENBURG 2, GOETHESTR. 78

69

Referenten:

Prof. Dr. Bodenstein

Prof. Dr. A. Stock

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Einleitung.

Die von Johnsen[1]) aufgestellte Hypothese, daß jede Kristallfläche eine unter bestimmten Bedingungen von ihrer Größe und Umgrenzung unabhängige Verschiebungsgeschwindigkeit besitzt, wird durchweg von den Kristallographen bei Betrachtungen über Wachstums- und Auflösungsvorgänge der Kristalle als Grundlage genommen. Eine Reihe von beobachteten Tatsachen, z. B. die Gestalt der Wachstums- und Auflösungsformen, das Auftreten von Flächen kleiner Indices usw., lassen sich als reine geometrische Folgerungen aus dieser Hypothese ableiten.

Wenn man nun von einer solchen Hypothese ausgeht, so ist dies vom physikalischen Standpunkt aus prinzipiell als verfehlt zu betrachten, da sie eine Fragestellung nach der Ursache der Erscheinungen, die doch das physikalisch Interessante ausmacht, vermissen läßt. Die ersten Versuche in dieser Richtung fußten auf dem von Curie[2]) ausgesprochenen Satz: Ein wachsender Kristall muß diejenige Form annehmen, die dem Minimum der freien Oberflächenenergie unter gegebenen Versuchsbedingungen entspricht. Sohncke[3]) versuchte im Anschluß an dieses Curiesche Prinzip die freie Oberflächenenergie der Kristallflächen mit ihrer Netzebenendichte in Zusammenhang zu bringen und daraus die Bravais'sche[4]) Regel abzuleiten. Wulff[5]) führt ebenfalls die Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen auf das Streben des Kristalls zurück, das Minimum der freien Oberflächenenergie anzunehmen; bezeichnen F_1, F_2 . . . die Flächeninhalte, σ_1, σ_2 . . . die spezifischen freien Oberflächenenergien verschiedener Kristallflächen, V das Volumen, so ist die Gleichgewichtsform charakterisiert durch:

$$\Sigma \sigma p \, Fp = \text{Min.} \quad V = \text{Konst.}$$

Für diese Minimumaufgabe gibt Wulff[6]) eine elegante geometrische Konstruktion, woraus die Polyedergestalt der Kristalle folgt. Die Theorie ließ sich aber nicht praktisch auswerten, da für die freien Oberflächenenergien verschiedener Kristallflächen keine Daten vorlagen. Neuerdings haben Born und Stern[7]) diesem Mangel teilweise abgeholfen, indem sie auf

---

[1]) Johnsen, Wachstum und Auflösung der Kristalle. Vortrag gehalten auf der 82. Versamml. der Naturf. u. Aerzte. Leipzig W. Engelmann 1910.

[2]) P. Curier, Bull. d. 1. Soc. Min. d. France 8. S. 145 (1885).

[3]) L. Sohncke, Zt. f. Krist. 13, S. 214 (1888).

[4]) A. Bravais, Journ. ec. polyt., T 20. Cah. 34, S. 167 (1851).

[5]) G. Wulff, Zt. f. Krist. 34, S. 451 u. 521 (1901).

[6]) Wulff, 1. c.

[7]) Born und Stern, Ueber die Oberflächenergie der Kristalle und ihren Einfluß auf die Kristallgestalt, Berl. Akad. Ber. 901 (1919).

Grund der röntgenographisch ermittelten Gitterstruktur die freien Oberflächenenergien von einigen Kristallflächen regulärer Kristalle, binärer Salze z. B. Natriumchlorid berechnet haben. Es ist aber nicht möglich, die Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeiten aus der Verschiedenheit der freien Oberflächenenergien abzuleiten; denn das Curie'sche Prinzip kann, wie aus der bereits vor Curie aufgestellten thermodynamischen Betrachtung von Gibbs[8]) hervorgeht, als eine allgemeine Grundlage für eine Theorie des Kristallwachstums nicht dienen. Einmal bezieht sich nämlich das Prinzip auf den Gleichgewichtszustand und kann für den Wachstumsvorgang aus übersättigten Lösungen und Dämpfen nicht herangezogen werden. Zum anderen bleibt beim Wachstum makroskopischer Kristalle die Berücksichtigung der freien Oberflächenenergien praktisch ohne Bedeutung, da sie nur ein unmerkliches Korrektionsglied liefert, d. h., daß die Stabilität makroskopischer Kristalle indifferent bezüglich ihrer Form ist.

Es bedarf hier einer Kenntnis des Mechanismus der Molekülanlagerung beim Wachstum, um den Zusammenhang zwischen der Verschiedenheit der freien Oberflächenenergie und der Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen herzustellen. Das bisherige Tatsachenmaterial bezieht sich hauptsächlich auf das Wachstum in Lösungen, wo die Diffusion eine Begleiterscheinung der Wachstums- und Auflösungsvorgänge ist. Wenn Valeton[9]) in seinen neueren Arbeiten dieser Diffusion eine allgemeine prinzipielle Bedeutung beilegen zu müssen glaubt, so müssen wir diese Annahme in Anbetracht der Versuche von Volmer und Estermann[10]) über Abscheidung von Kriställchen aus übersättigtem Quecksilberdampf, bei denen die Diffusion überhaupt keine Rolle spielt und dieselben Wachstumserscheinungen beobachtet werden, in Zweifel ziehen. Unseres Erachtens kompliziert die Erscheinung der Diffusion die Wachstums- und Auflösungsvorgänge in Lösungen derartig, daß man aus ihnen über den Mechanismus der Molekülanlagerung keine eindeutigen Schlüsse ziehen kann.

Dagegen sind die schon erwähnten Versuche von Volmer und Estermann geeignet, über den Mechanismus der Molekülanlagerung Aufschluß zu geben. Diese Autoren ließen bei niedrigen Drucken und tiefen Temperaturen Quecksilber aus übersättigtem Dampf an einer Glasoberfläche sich abscheiden; nach kurzer Zeit werden Kristallflitter sichtbar, die frei in den Dampfraum hineinwuchsen. Wie die mikroskopische Betrachtung dieser Kristallflitter ergab, handelt es sich um außerordentlich

---

[8]) Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 380—381.

[9]) Valeton, Zt. f. Krist. 59 S. 136—169; 59 S. 336—365; 60 S. 1—37.

[10]) Volmer und Estermann, Zt. f. Physik, Bd. 7, Heft 1, S. 13 (1921).

dünne hexagonale Blättchen, deren Dicke höchstens den 10^4ten Teil des Durchmessers beträgt. Nimmt man an — und das wäre die einfachste Annahme — daß das Wachstum des Kristallkeimes durch die direkte Einlagerung der auffallenden Gasmoleküle in die freien Gitterstellen geschieht, so war als Erklärungsmöglichkeit für diese auffallende Beobachtungstatsache nach Knudsen[11]) ein für die verschiedenen Kristallflächen verschiedenes Reflexionsvermögen der Moleküle heranzuziehen. Wie aber von Volmer und Estermann rechnerisch dargelegt ist, sind selbst bei einem Reflexionsvermögen Null für die schnellstwachsenden Flächen die absoluten Wachstumsgeschwindigkeiten dieser Flächen bei weitem nicht zu erklären. Der Versuch beweist daher, daß die auf die Auffangfläche auffallenden Moleküle für das Breitenwachstum und in ganz geringem Maße für das Wachstum in normaler Richtung Verwendung finden. Auf Grund seines Beobachtungsmaterials hat Volmer[12]) den Versuch gemacht, eine allgemeine Theorie des Kristallwachstums aufzustellen, deren charakteristische Merkmale in folgender Weise kurz wiedergegeben werden können. Der wachsende Kristall ist von einer Adsorptionsschicht umgeben, in der die einfallenden Moleküle sich anhäufen und in lebhafter Wärmebewegung sich befinden, ohne sich zunächst in das Kristallgitter einzuordnen. Jeder Kristallfläche kommt infolge ihrer gesetzmäßigen Struktur ein bestimmtes Adsorptionspotential für gleichartige Moleküle zu, welches der freien Oberflächenenergie symbat geht, wie man leicht einsehen kann. Wie aus dem Boltzmann'schen e-Satz ohne weiteres gefolgert werden kann, folgt dann bei verschiedenem Adsorptionspotential auf den verschiedenen Flächen eine verschiedene Moleküldichte im Gleichgewichtszustand. Falls nun der Dampf übersättigt ist, wird an dieser Einstellung nichts wesentliches geändert. Das nun einsetzende Wachstum kommt nach Volmer durch die Wärmebewegung der Moleküle in der Adsorptionsschicht zustande, welche infolge der Zusammenstöße zur Bildung neuer Netzebenen führt, die umso häufiger stattfindet, je dichter die Adsorptionsschicht ist. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Einstellung der Dichteverteilung in der Schicht schnell gegenüber dem Gitteraufbau erfolgt.

Obwohl diese Ueberlegungen wegen des Fehlens der nötigen Unterlagen nicht zu einer quantitativen Theorie ausgebaut werden konnten, so konnte doch Volmer die auffallende Erscheinung des Breitenwachstums der Quecksilberflitter durch Ueberschlagsrechnungen deuten. Die Theorie gibt eine Erklärung für die Bravais'sche Regel[13]); ferner ergibt sich die Erfahrungstatsache, daß die Flächen kleiner Oberflächenenergien häufig auftreten,

[11]) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 47, 697, 1915; 50, 472, 1916.

[12]) Volmer, Zt. f. Phys. chem. Bd. 102, S. 268, 1922.

[13]) Volmer, Phys. Zt., 22. Jahrgang, 1921, S. 646—647.

aus der Tatsache ihrer kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten, die durch ihre kleinen Adsorptionspotentiale bedingt sind. Im Gegensatz zum Prinzip von Johnsen aber ist die Verschiebungsgeschwindigkeit nach dieser Theorie von der absoluten Größe der Fläche abhängig und zwar nimmt sie zu mit der Ausdehnung der Fläche.

Die Volmer'sche Theorie enthält zwei wichtige Annahmen, die des Vorhandenseins einer Adsorptionsschicht und die der Wärmebewegung der Moleküle und der damit zusammenhängenden Gleitung in ihr. Das Vorhandensein einer Uebergangsschicht, welche als Vorstufe für das Wachstum anzusehen ist, ist plausibel, da an der Oberfläche van der Waals'sche Kräfte vorhanden sind. Die letztere Annahme ist auch ohne weiteres einleuchtend. In den Arbeiten von Langmuir[14]) wird zum ersten Mal gezeigt, daß die bekannte Oberflächenspannungserniedrigung der Flüssigkeitsoberflächen durch adsorbierte Stoffe aufgefaßt werden kann als thermischer Expansionsdruck der adsorbierten Moleküle in der Fläche. Daß eine solche Oberflächenspannungserniedrigung auch in der Oberfläche fester Stoffe stattfindet, ist von mehreren Autoren, z. B. Gibbs, Freundlich, stets vorausgesetzt worden, trotzdem der experimentelle Nachweis fehlte. Demnach ist die Annahme einer thermischen Bewegung in der festen Oberfläche bereits gemacht worden. Ganz allgemein muß also wegen dieser thermischen Bewegung eine Verschiedenheit der Moleküldichte in der Adsorptionsschicht eine Gleitung der Moleküle in ihr zur Folge haben.

Da aber die Annahme der Gleitung als eine allgemeine Grundlage für die Theorie von Kristallwachstum und -Auflösung dienen soll, ist es wünschenswert, sie unter verschiedenen Bedingungen für das Wachstum wie für die Auflösung experimentell zu prüfen. Versuche dieser Art sollen im Folgenden beschrieben werden.

Es muß aber hier betont werden, daß der Mechanismus der Ausbreitung über Oberflächen flüssiger und fester Körper wesentliche Verschiedenheiten aufweist. Auf der Flüssigkeitsoberfläche ist der Vorgang, wie Volmer und Mahnert[15]) dargelegt haben, durch das Hineindrängen der Flüssigkeitsmoleküle in die Adsorptionsschicht eine hydrodynamische Strömung, bei der die Flüssigkeitsmoleküle mitbewegt werden, dagegen findet auf Oberflächen fester Körper lediglich eine Verschiebung der adsorbierten Moleküle statt, während die Moleküle der Unterlage nur um ihre Gleichgewichtslagen Schwingungen ausführen können. Durch das Hinausschwingen der Moleküle der festen Unterlage[16]) sind nun Zusammenstöße mit den adsorbierten Molekülen

[14]) Langmuir, Journ. amer. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).

[15]) Volmer u. Mahnert, Zt. f. phys. Chem., 1925, Bd. 115, S. 239—252.

[16]) in die Adsorptinsschicht.

bedingt, also ist die Gleitung im letzteren Fall viel kleiner als im ersteren zu erwarten.

2. Wachstumsversuche.

Lehmann [17]) beschreibt folgenden Versuch:

„Läßt man einen Tropfen einer in langen Nadeln kristalliesierenden Lösung auf einem Objektträger frei verdunsten, so wachsen die Nadeln, solange sie noch klein sind, ganz im Innern der Lösung, schließlich aber treten sie aus der Oberfläche hervor und ziehen diese mit sich, so daß der Tropfen zu einem vielstrahligen Stern verzerrt wird."

Analoge Beobachtungen kann man nun an unterkühlten Schmelzen machen. Wenn man einen auf einer Glasplatte liegenden Benzophenontropfen ein wenig unterkühlt und dann in der Mitte impft, so wachsen nach allen Richtungen schnell Nadeln, zunächst in der Schmelze und schließlich schießen einige über die Grenzen der Schmelze hinaus und wachsen eine Strecke frei weiter. Um dieses Phänomen näher zu studieren, wurde das Wachsen der Nadeln mikrokinomatographisch aufgenommen. Die Versuchsanordnung ist die folgende: Vor dem Objektiv eines horizontal gespannten Mikroskops wurde eine Glasplatte mit einem Tropfen flüssigen Benzophenons eingeklemmt; die Glasplatte wurde von hinten mit einer Bogenlampe beleuchtet. Hinter dem Okular des Mikroskops wurde der Kinoapparat aufgestellt. Durch das seitliche Beobachtungsloch dieses Apparates konnte man das auf den Film geworfene Bild des Tropfens sehen und so den Umfang des Tropfens durch Justierung des Mikroskops scharf einstellen. Alsdann impfte man in der Mitte, überzeugte sich durch das Beobachtungsloch, daß die Nadeln wuchsen und begann die Aufnahme. Es wurde beobachtet, daß bei großer Unterkühlung unzählig viele Nadeln durcheinanderwuchsen, wodurch der Effekt verdeckt wird. Wenn man den Grad der Unterkühlung richtig trifft, so entstehen nach der Impfung nur wenige Nadeln, die langsam weit über die Grenzen der Schmelze hinauswachsen. Daher mußte man, um Zeit für die Justierung zu gewinnen und außerdem die Unterkühlung nicht erheblich werden zu lassen, den Tropfen bis auf eine Temperatur überhalb des Schmelzpunktes erwärmen.

Lehmann erklärt sich das Phänomen so, daß die aus der Lösung wachsenden Nadeln die Flüssigkeitsgrenze mit sich ziehen. Dagegen zeigen unsere Aufnahmen, selbst bei einer weitgehenden Vergrößerung, daß eine Verzerrung der Grenze der Schmelze nicht vorhanden ist. Die aus der Schmelze her-

[17]) Lehmann, Molekularphysik, (1888) Bd. 2, S. 344.

auswachsenden Nadeln haben scharf abgegrenzte Kanten, außerdem läßt sich die Grenze der Schmelze bei aufeinanderfolgenden Aufnahmen zur Deckung bringen.

Es fragt sich nun, wie die zum Wachstum notwendige Materie auf die Spitze gelangt. Da sie von dem Innern des Kristalls her nicht dorthin gelangen kann, muß sie auf der Oberfläche der wachsenden Spitze entlang gewandert sein; in anderen Worten: Die aus der Schmelze herausschießende Spitze muß von einer unsichtbaren Adsorptionsschicht umgeben sein, in der die Moleküle von der Schmelze bis zur Spitze hin gleiten und dort zum Aufbau der Spitze verwendet werden. Die Länge der herausragenden Spitzen ist, wie man auf den photographischen Aufnahmen ausmessen kann, von der Größenordnung 10^{-1} mm.

Die Aufnahmen sind in der Zeitschrift f. Phys. reproduziert.

3. Gleitung der Moleküle in der Grenzfläche beim Abbau der Kristalle.

Wie schon früher betont wurde, ist die Gleitung der Moleküle in der Grenzfläche noch nicht beim Abbau nachgewiesen. Da ganz reziproke Verhältnisse bei dem Abbau wie bei dem Aufbau gelten müssen, muß auch dieser durch einen ähnlichen vielleicht sogar identischen Mechanismus stattfinden. Wie man aber leicht einsieht, sind die Verhältnisse nicht so einfach beim Abbau wie beim Aufbau. Taucht man nämlich einen zu einer Kugelform geschliffenen Kristall in seine übersättigte Lösung ein, so entsteht wiederum nach einiger Zeit ein von ebenen Flächen begrenzter Polyeder; dagegen entsteht, falls man diese Kugel in eine untersättigte Lösung hängt, ein von krummen Flächen begrenzter Körper. Führen wir folgenden Gedankenversuch aus: Ein zu einer Kugelform geschliffener kubischer Kristall wird in den Mittelpunkt einer evakuierten Glaskugel aufgehängt; in der Oberfläche der Kristallkugel sind dann sämtliche kristallographische Flächen enthalten. Kühlt man die Glaskugelwand, so findet eine Destillation von der Kristalloberfläche zur Glaskugelwand statt. Da nun die Dampfspannungen der verschiedenen Kristallflächen des Kristalles als gleich anzusehen sind, so wird die in der Zeiteinheit pro cm^2 aus der Kugeloberfläche heraustretende Substanzmenge, wenn der Verdampfungskoeffizient für alle Richtungen derselbe ist, für die ganze Kugeloberfläche die gleiche sein, d. h., bei der Auflösung unter diesen Bedingungen muß die Kugel immer eine Kugel bleiben. Es ist aber in Analogie zu dem Auflösungsvorgang der Kristallkugel in untersättigter Lösung anzunehmen, daß auch hier ein von krummen Flächen begrenzter Körper entstehen wird. Gibt man die Zulässigkeit dieser Analogie zu, so wird zu ihrer Erklärung ausschließlich das Gleiten der Moleküle in

der Adsorptionsschicht dienen können. Die Ausführung eines solchen Versuchs wäre experimentell sicher sehr schwierig.

Viel einfacher ist der Versuch und entscheidender das Resultat, wenn es gelingt, die Moleküle nur an einer Stelle des Kristalls wegzuführen. Dies ist experimentell möglich durch die Erkenntnis, die in der Arbeit von Volmer und Mahnert [18]) gewonnen wurde, daß es neben der Verdampfung und Lösung in Flüssigkeiten noch eine Auflösung fester Körper in Oberflächen nicht benetzender Flüssigkeiten gibt. Diese Ueberlegung führt zu folgender Versuchsanordnung: Wenn man eine Benzophenon-Kristallnadel von einer Seite mit hintereinanderfolgenden Quecksilbertropfen auflöst, so können, wenn die zitierten Annahmen richtig sind, die Benzophenonmoleküle nicht nur von der Berührungsstelle Benzophenonkristall-Quecksilberoberfläche mitgenommen werden, sondern auch die vermöge des Flächendichtengefälles in der Adsorptionsschicht aus der weiteren Umgebung zuwandernden. Läßt sich daher eine Abnahme an der Kristallnadel an anderer als an der Berührungsstelle bei Ausschaltung von Nebeneffekten, wie Verdampfung und Destillation, nachweisen, so wird dadurch bei der Auflösung experimentell der Beweis für die Richtigkeit der Annahme einer Adsorptionsschicht und der Wärmebewegung in ihr erbracht.

Nach vielen Vorversuchen erwies sich die folgende als die zweckmäßigste Versuchsanordnung.

Das Quecksilber tropfte aus einer nach oben umgebogenen Kapillarspitze, die durch einen Gummischlauch mit einem Quecksilberreservoir verbunden war. Ein Schraub-Quetschhahn am Gummischlauch diente zur Regulierung der Austropfgeschwindigkeit, die ungefähr 30 Tropfen pro Minute betrug. An dem Stativ, das die Kapillarspitze festhielt, konnte man einen Griff befestigen, an dem ein kurzes horizontales Rohr angelötet war. Der Griff war mit Mikrometerschrauben so versehen, daß das Rohr sowohl parallel zu sich als auch in vertikaler Ebene bewegt werden konnte. Ein Metallzylinder, der genau in dieses Metallrohr hineinpasste und mit einer Schraube festzuklemmen war, trug eine Glasspitze, an die die Kristallnadel angeschmolzen war. Zur Beobachtung diente ein Mikroskop, mit Okularskala (1 Teilstrich gleich $^1/_{100}$ mm), das auf einem schweren Stativ festeingeklemmt und horizontal und vertikal zu bewegen war. Außerdem konnte das Mikroskop zur Feineinstellung des Bildes durch eine Mikrometerschraube in Richtung seiner Achse bewegt werden. Zunächst wurde das Mikroskop so eingestellt und justiert, daß der größte Kugelkreis des Quecksilbertropfens sich scharf gegen den hell beleuchteten Hintergrund abhob. Dann wurde die Kristallnadel ins Gesichtsfeld gebracht, und mit Hilfe der einen Mikrometerschraube am Griff wurden ihre Umrisse

[18]) Volmer u. Mahnert, l. c.

scharf eingestellt. Die zweite Mikrometerschraube (vertikale Bewegung) ermöglichte nun, die Kristallnadel so einzustellen, daß sie nur seitlich in dem Augenblick von dem Quecksilbertropfen berührt wurde, in dem er seinen maximalen Umfang erreichte. Gut ausgebildete kleine Kristalle wurden durch Kristallisation aus Alkohol gewonnen. Eine ausgesuchte Nadel wurde dann so eingestellt, daß der Quecksilbertropfen sie unmittelbar an der Spitze berührte, wodurch die Spitze zu einem äußerst feinen Ende abgeschliffen wurde. Mit einer so hergestellten Kristallnadel, deren Länge respektiv Dicke durchschnittlich 3 mm respektiv weniger als 1 mm betrug, wurde nun der Versuch begonnen, wie oben beschrieben. Im Gesichtsfeld des Mikroskops sah man dann folgenden periodischen Vorgang. Der scharfe Schatten eines wachsenden Quecksilbertropfens [19]) bewegte sich langsam auf die scharf abgebildete Kristallnadel zu, berührte sie seitlich an einer Stelle, 20—30 Teilstriche der Okularskala von der Spitze entfernt, schmiegte sich an die Kristallnadel an, so daß er sich schließlich bis auf 2—13 Teilstriche der Spitze näherte und riß darauf plötzlich ab und verschwand aus dem Gesichtsfeld. Falls die Nadelspitze empfindlich genug war, konnte man innerhalb von 10 Minuten eine deutliche Abnahme der Spitze um 1—3 Teilstriche, je nach der Entfernung der Spitze von der Berührungstelle, wahrnehmen.

Zur Erleichterung der Beobachtung wurde hinter dem Okular des Mikroskops ein photographischer Apparat aufgestellt, so daß man auf der Mattscheibe ein vergrößertes Bild erhielt. Die für diesen Aufbau notwendige höhere Helligkeit im Gesichtsfeld wurde durch eine Bogenlampe gewonnen, deren Licht auf eine hinter der Kapillarspitze angebrachte Mattscheibe durch ein Linsensystem konzentriert wurde. Bedeckt man dann das auf der Mattscheibe entworfene Bild mit schwarzem Papier, so daß nur das äußerste Ende der Kristallnadel zu beobachten war, so war leicht festzustellen, daß dieses immer unberührt blieb.

Die beiden Aufnahmen, die in einem Abstand von 12 Minuten gemacht wurden, zeigen eine Abnahme der ziemlich dicken Spitze um 1 Teilstrich. Man überzeugt sich leicht durch die Beachtung einiger Merkmale im Kristall, daß die Kristallnadel sich relativ zur Okularskala nicht verschoben hat. Man merkt, daß die Spitze ihre Form geändert hat.

Es sind nun noch zwei Einwände, die man gegen die Realität des beobachteten Effektes erheben könnte, zu entkräften: erstens könnte man nämlich behaupten, daß bei einer derartigen Vergrößerung und einer so feinen Spitze (^{2}/ oder $^3/_{100}$ mm dick) die Abnahme dieser Spitze auf reine Verdampfung zurückzuführen sei, und zweitens könnte man die Destillation von der

[19]) Tropfen-Größe ca. 0,6—0,7 mm Durchmesser.

Spitze zu der vielleicht noch ungesättigten Quecksilberoberfläche für diese Abnahme verantwortlich machen. Was den ersten Einwand anbetrifft, so zeigte ein Leerversuch selbst nach einer Stunde keine Abnahme der feinen Kristallspitze. Der durch Verdampfung eintretende Gewichtsverlust läßt sich direkt durch Wägung auf einer Mikrowage feststellen; er beträgt bei 18^0 C ca. $5 \cdot 10^{-8}$ g pro Stunde. Auf Grund dieser Angabe und einer Ueberschlagsrechnung kommt man für eine Spitze, die noch feiner als die gewöhnlich benutzten war, auf eine Abnahme von weniger als 1 Teilstrich pro Stunde, während unser Effekt eine Abnahme von mehreren Teilstrichen schon nach 10 Minuten liefert. Der zweite Einwand konnte auch durch den Versuch als unhaltbar erwiesen werden. Läßt man die herausquellenden Quecksilbertropfen bis in die unmittelbare Nähe der feinen Kristallspitze reichen, ohne sie jedoch mit dem Kristall irgendwie in Berührung kommen zu lassen, so war wiederum keine Abnahme der Spitze, selbst nach einer Stunde nachzuweisen.

Schließlich wurden nun noch, um die Verhältnisse objektiv und einwandfrei zu fixieren, mehrere Versuche kinomatographisch aufgenommen. Der Kinoapparat wurde hinter dem Okular auf einem sehr festen Stativ so aufgestellt, daß das Objektiv sich unmittelbar hinter dem Okular befand, es aber nicht berührte. Eine scharfe Einstellung wurde, wie im II. Abschnitt, durch das seitliche Beobachtungsloch erzielt. Bei einem Umdrehungstempo von ungefähr 16 Bildern pro Sekunde wurde das Anfangsstadium des Versuches aufgenommen; nach einiger Zeit, die bei den verschiedenen Versuchen von 6—15 Minuten variierte, begann man dann die Aufnahme wieder und legte so den Endzustand fest. *)

Durch diese Versuche ist die Gleitung der Moleküle an Oberflächen von Kristallen exakt bewiesen. Sie kommt dadurch zustande, daß an der Stelle, wo die Quecksilbertropfen die Nadel seitlich berührt, die Flächendichte in der Adsorptionsschicht fast momentan auf Null sinkt, da sich die Moleküle sehr schnell auf der ungesättigten Quecksilberoberfläche ausbreiten. Es ist also ein Flächendichtegefälle vorhanden, das unter den gewählten Bedingungen den maximal möglichen Betrag erreicht. Die Längsrichtung der Kristallnadel bildet nämlich die Richtung schnellster Wachstumsgeschwindigkeit, die normal zu dieser Richtung gelegte Fläche hat demnach das größte Adsorptionspotential, und ihre Adsorptionsschicht die größte Flächendichte. Dieses Flächendichtegefälle ist für die Gleitung verantwortlich zu machen.

*) Ausschnitte aus den aufgenommenen Filmen sind in der Zeitsch. f. Phys., Jahrg. 1925 reproduziert.

4. Gleitung in der Adsorptionsschicht auf der Oberfläche fremder fester Körper.

Die Wärmebewegung der Moleküle und die damit zusammenhängende Gleitung in der Adsorptionsschicht auf Oberflächen fremder fester Körper ist auf Grund der Erwägungen in der Einleitung als sicher anzunehmen; es wäre sehr interessant, die Gleitung experimentell nachzuweisen. Stellt man sich in Analogie zu dem im III. Abschnitt beschriebenen Benzophenonversuch, auf einem Glasplättchen eine „Benzophenoninsel" her, so müssen, falls man eine Glaskante des Blättchens von einem Quecksilbertropfen „ablecken" läßt, die Moleküle vermöge des entstandenen Flächendichtegefälles von der Grenze der Benzophenoninsel zur Glaskante wandern, wodurch sich eine Gewichtsverminderung des Blättchens ergeben muß.

Die Glasblättchen wurden in der Weise gewonnen, daß man eine dünnwandige, frisch geblasene große Kugel zertrümmerte. Auf ein ausgesuchtes Blättchen von einer Länge von ungefähr 4 mm, einer Breite von 2—3 mm, einer Dicke von $^1/_{10}$ mm, an das ein dünnes Platinhäkchen angeschmolzen wurde, wurde nun flüssiges Benzophenon gebracht, das man so zur Kristallisation zu bringen versuchte, daß sich zwischen der festen „Benzophenoninsel" und dem Glasrand ein von Benzophenon freier Streifen von der Breite von $^1/—^8/_{100}$ mm ergab. Dies war außerordentlich schwer zu erreichen; man war meistens auf den Zufall angewiesen. Man konnte auch so vorgehen, daß man das Benzophenon bis an den Rand kristallisieren ließ und einen freien Rand von einigen $^1/_{100}$ mm durch „Ablecken" des Benzophenons mittels Quecksilbertropfen herstellte. Dieses Blättchen wurde nun mittels des Platinhäkchens in einer Schraubpinzette eingeklemmt, die in das im III. Abschnitt beschriebe horizontale Rohr am Griff eingeführt werden konnte. Die Einstellung der schon im III. Abschnitt benutzten Apparatur erfolgte wie dort und wurde so getroffen, daß der Tropfen sich auf der Glaskante ausbreitete, ohne jedoch auf die Glasfläche selbst überzutreten, und mit der Glaskante während der Zeit der Berührung scharf abgegrenzt wurde

Diese Begrenzungslinie zwischen dem Tropfen und der Kante war bei einer bestimmten Einstellung für alle folgenden Tropfen die gleiche und wurde die „Sauglinie" genannt. Die Größe der Sauglinie sowie der Abstand zwischen der Bluzophenonschicht und der Glaskante wurde mittels der Okularskala festgestellt (1 Teilstrich gleich $^1/_{100}$ mm). Man wählte die Größe der Austropfgeschwindigkeit so, daß die Zeit, während der kein Tropfen die Glaskante berührte, klein war gegenüber der Zeit der Berührung.

Die Wägungen werden auf einer Mikrowage nach dem Prinzip von Nernst und Riesenfeld, die schon von Volmer und Mahnert gebraucht wurde, aufgeführt; ihre Empfindlichkeit betrug $4 \cdot 10^{-7}$ g pro Teilstrich.

Gang der Versuche: zwei möglichst gleich große und schwere Glasblättchen mit Benzophenon werden hergestellt, wie oben beschrieben, und auf der Mikrowage gewogen. Um die Konstanz der Wage zu gewährleisten, wurde ein drittes, möglichst gleiches Glasblättchen ohne Benzophenon hergestellt und gewogen. Wenn man nun eins von den beiden Blättchen mit Benzophenon zu einem Versuch benutzte, so wurde nach einigen Stunden die Gewichtsabnahme bei diesem Blättchen durch die Abführung der Moleküle durch die Quecksilberoberfläche und die Verdampfung, bei dem zweiten Blättchen allein durch die Verdampfung gegeben. Durch Differenzbildung der beiden Gewichtsabnahmen erhielt man die durch Gleitung eingetretene Gewichtsabnahme allein, da die beiden Blättchen zu gleicher Zeit gleiche Verdampfung zeigten.

Bei Versuchen bei 17° C war die Verdampfung während drei Stunden kaum zu messen, dagegen betrug die durch die

Tabelle 1.

T	Tropfenzahl pro Min.	Länge der Sauglinie in Teilstr.	Entfernung in Teilstr.	Versuchsdauer in Stunden	Größe des Effekts. Abnahme durch Gleitung in Teilstrichen	Abnahme in Teilstrich. der Mikrowage pro Stunde
17° C	70	30	6	3,0	2,0	0,6
		39	3	3,5	2,0	0,6
		30	3	4,5	3,0	0,75
		30	4	3,0	2,5	0,8
		30	2	4,0	4,5	1,1
		50	2	2,5	3,0	1,1
		50	2	4,0	4,0	1,0
		50	1,5	2,5	5,5	2,0
		30	2,0	2,5	3,0	1,2
Mittelwert		35	3	3,3	3,3	1
20° C		30	8	4,0	3,0	
		30	9	4,0	2,0	
		30	9	4,0	2,0	
		50	5,5	5,5	4,0	
Mittelwert		35	8	4,4	2,8	0,64

Gleitung pro Stunde bedingte Gewichtsabnahme ca. 1 Teilstrich; oberhalb 20° C war die Verdampfung bedeutend größer und von der Größenordnung des Gleitungseffektes, der fast unverändert blieb, was zu erwarten ist, da der Dampfdruck viel schneller mit der Temperatur ansteigt als der Lösungsdruck in der Oberfläche. Das gewonnene Zahlenmaterial ist in beigelegter Tabelle zusammengestellt (Tabelle I).

Das obige Zahlenmaterial beweist einerseits das Vorhandensein des vermuteten Effektes und gibt die Möglichkeit, die Gleitung, quantitativ, allerdings nur innerhalb der noch vorhandenen weiten Fehlergrenzen zu behandeln [20]).

Wie die folgende theoretische Betrachtung zeigen wird, ist für die Berechnung des Reibungswiderstandes, der ein Mol in der Adsorptionsschicht bei der Geschwindigkeit 1 cm sek. erfährt, noch die Angabe über die pro cm^2 Glasoberfläche adsorbierte Benzophenonmenge nötig. Diese wurde durch folgenden Adsorptionsversuch ermittelt. Das Gefäß B, (s. Fig. 2), in dem sich das Benzophenon befand, wurde durch eine Quecksilberdampfpumpe evakuiert und bei 4 abgeschmolzen. Darauf wurde das Gefäß B bei H an die übrige Apparatur angeschmolzen und diese ebenfalls

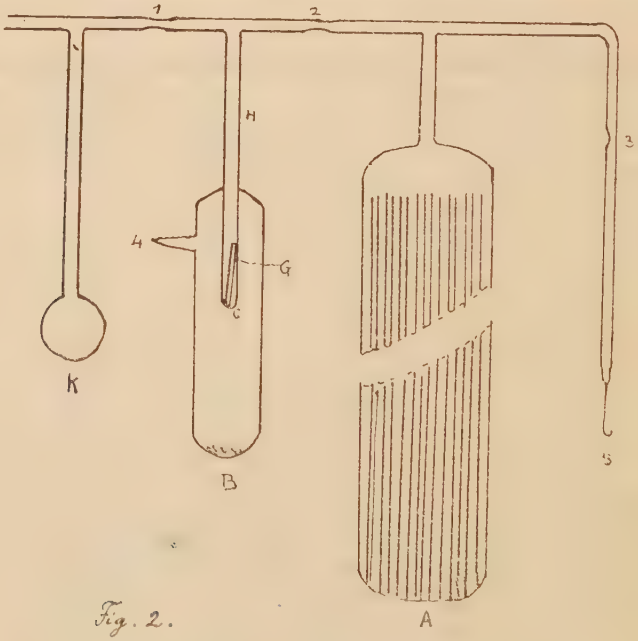


Fig. 2.

[20]) Die Versuche werden im Institut weitergeführt, um durch Wahl geeigneter Substanzen, Erhöhung der Empfindlichkeit der Wage usw., die Fehlerquellen zu beseitigen.

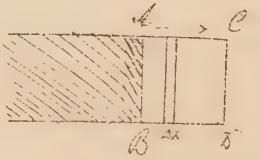
evakuiert, wobei das Gefäß A, das mit 26 Glasröhrchen von 20 cm Länge und einem mittleren Durchmesser von 3,5 mm eine Gesamtglasoberfläche von ungefähr 1200 cm^2 bildete, stark erhitzt, und das Gefäß K mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach mehreren Stunden Evakuierens, in dem ein Vakuum von 5 cm Funkenstrecke erreicht wurde, wurde bei 1 abgeschmolzen: durch den in der Röhre C befindlichen Glasstab G wurde darauf der dünnwandige Boden von C durchstoßen und so die Verbindung von B mit der übrigen Apparatur hergestellt. Nach 12 Stunden wurde bei 2 abgeschmolzen, das Gefäß A wurde erhitzt und gleichzeitig die Kapilarspitze S, die mit einem Haken versehen war, in flüssige Luft getaucht. Schließlich wurde bei 3 abgeschmolzen, das Rohr erwärmt und nur das äußerste Ende der Kapilarspitze S in flüssige Luft getaucht, um alles vorhandene Benzophenon in diesem äußersten Ende der Kapilarspitze zu sammeln. Die abgebrochene Spitze wurde schnell auf der Mikrowage gewogen, alles Benzophenon aus ihr dann durch längeres Erhitzen auf 200° C in einem Ofen vertrieben, worauf ihr Gewicht wiederum ermittelt wurde. Die Differenz der beiden Wägungen gab die herausdestillierte Benzophenonmenge an, die einerseits von der auf der Glasoberfläche adsorbierter Benzophenonmenge, andererseits von dem im Gefäßraum A befindlichen Benzophenondampf herrührte. Nach Abzug dieser letzteren Benzophenonmenge, die man leicht aus dem bekannten Dampfdruck des Benzophenons bei der Versuchstemperatur ausrechnen kann, erhielt man bei 2 unter gleichen Bedingungen angestellten Versuchen bei 17° C eine Gewichtsabnahme von 17 und 21 Teilstrichen auf der Mikrowage. Als Mittelwert für die auf 1200 cm^2 Glasoberfläche adsorbierte Benzophenonmenge ergibt sich hiernach $7{,}6 \cdot 10^{-6}$ g.

Volmer und Mahnert erhielten bei 17° C für die auf 1000 cm^2 Quecksilberoberfläche adsorbierte Benzophenonmenge $4{,}5 \cdot 10^{-5}$ g, d. h., die auf der Quecksilberoberfläche pro cm^2 adsorbierte Benzophenonmenge ist 7 mal so groß wie die auf der Glasoberfläche adsorbierte.

5. Theoretische Diskussion.

Es wird in der Theorie der Reibung immer angenommen, daß in Gasen oder in Flüssigkeiten die unmittelbar an der Oberfläche der ruhenden Wand befindliche Schicht an ihr festhaftet. Auf Grund dieser Annahme wird das Geschwindigkeitsgefälle normal zu der Wand berechnet und daraus die Reibung abgeleitet. Helmholtz[21]) vermutete, daß diese Annahme nicht immer zutreffen könnte und daß eine Gleitung der Schicht relativ zu der Wand möglich wäre. Diese Vermutung wird durch die Versuche von Piotrowski gestützt, der fand, daß für bestimmte Flüssigkeiten der „Gleitungskoeffizient" von Null verschieden ist und von der Natur und Beschaffenheit der Fläche abhängt. Man kann vielleicht diese Beobachtungstatsache so deuten, daß auch hier eine Gleitung der Moleküle in der Adsorptionsschicht stattfindet. Unsere Beobachtungen setzen uns in den Stand, die Größenordnung des Reibungswiderstandes, den ein Mol bei einer Geschwindigkeit von 1 cm/sek. in der Adsorptionsschicht erfährt, zu ermitteln.

Für die Rechnung kann man den Versuch in folgender Weise idealisieren:



A B C D ist ein cm² der auf der Glasoberfläche befindlichen Adsorptionsschicht: der schraffierte Teil stellt die feste Benzophenonschicht, und C D die Glaskante dar. Längs C D herrscht durch den saugenden Quecksilbertropfen die Flächendichte Null, bei A B die Sättigungsdichte der Adsorptionsschicht Es ist also in der Richtung A C ein Dichtegefälle vorhanden, woraus eine zunehmende Oberflächenspannung des Glases in dieser Richtung resultiert. Schneidet man aus dieser Adsorptionsschicht einen Streifen $\triangle x$ heraus, so herrschen an beiden Seiten dieses Streifens verschiedene Oberflächenspannungen, deren Differenz $\triangle \pi = \sigma_2 - \sigma_1$ die auf die in dem Streifen befindlichen Moleküle wirkende resultierende Kraft darstellt. Dann ist $\frac{\triangle \pi}{\triangle x}$ die auf die auf 1 cm² befindlichen Moleküle wirkende Kraft. V_0 sei die auf 1 cm² befindliche durchschnittliche Mol-

[21]) Helmholtz u. v. Piotrowski, Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Wien, Bd. 40, S. 607 (1860).

zahl); die Kraft $\frac{\triangle \pi}{\triangle x}$ wirkt dann auf V_0 Mole und erteilt ihnen die Geschwindigkeit

$$v = \frac{\frac{\triangle \pi}{\triangle x}}{K V_0}$$

wo K der Reibungswiderstand pro Mol ist. Die aus der Saugline 1 cm/sek. heraustretende Menge adsorbierter Substanz in g Mol. ergibt sich hiernach zu

$$v V_0 = \frac{\frac{\triangle \pi}{\triangle x}}{K}$$

Ist L die Sauglinie in unserem Versuch, D die Entfernung zwischen Glaskante und fester Benzophenonschicht, $\pi = \sigma_0 - \sigma_1$ wo σ_0 die Oberflächenspannung des reinen Glases, σ die in unmittelbarer Nähe der festen Benzophenonschicht herrschende angibt, so liefert die obige Formel, da das Oberfsächenspannungsgefälle linear ist, für die längs L pro sek. weggeführte Menge Benzophenon in g Mol.:

$$\triangle G = \frac{\sigma_0 - \sigma}{D} \cdot \frac{L}{K}$$

$\sigma_0 - \sigma$ ist bei 17° C nach den Versuchen von Volmer und Mahnert zu 55 Dyn./cm für eine Adsorptionsschicht von Benzophenon auf Quecksilberoberfläche gefunden worden. Da die Zustandsgleichung für die adsorbierte Substanz allgemein gilt, so errechnet sich unter Berücksichtigung unseres Adsorptionsversuches, bei dem die pro cm^2 Glasoberfläche adsorbierte Benzophenonmenge $= {}^1/_7$ der auf 1 cm^2 adsorbierten Quecksilberoberfläche gefunden wurde, $\sigma_0 - \sigma$ zu 0,8 Dyn./cm.[22])

Bei Zugrundelegung von geeigneten, aus unserer Tabelle I folgenden Mittelwerten ergibt sich dann für K bei 18° C

$$K = \frac{0{,}8 \cdot 35 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-7}} \cdot 182 \cdot 3600 = 1{,}5 \cdot 10^{13} \text{ c. g s.}$$

Es erfährt also ein, mit der Geschwindigkeit 1 cm/sek. bewegtes Mol. Benzophenon in der Adsorptionsschicht auf Glas eine Kraft von $1{,}7 \cdot 10^{13}$ Dyn. Für K von gelösten Stoffen findet Nernst[23]) in wässrigen Lösungen eine Größenordnung von

$$K = 3 \cdot 10^{15} \text{ c. g. s.}$$

Wir erhalten demnach das sehr interessante Resultat, daß der Reibungswiderstand pro Mol in der Adsorptionsschicht auf Glas der Größenordnung nach um 10^2 kleiner ist als der Reibungswiderstand pro Mol in wässrigen Lösungen.

---

[22]) M. Volmer, Zt. Phys. Chem. Bd. 115, S. 253.
[23]) Nernst. Zt. f. Phys. Chem. Bd. 2, S. 616 (1888).

Druckfehler-Verzeichnis

Seite 1) Anmerkung 2) „P. Curie" anstatt „P. Curier"
Seite 13) Zeile 3 von oben „ausgeführt" statt „aufgeführt"
Seite 15) Zeile 3 von oben und Zeile 7 von unten - 1000 cm^2 anstatt 1200 cm^2
Anmerkung zu Seite 11: Die Bilder sind in Zt. für Physik Band 35, S. 170 reproduziert.

Lebenslauf.

Ich, Gangadhar Adhikari, wurde am 8. Dezember 1898 in Panvel, Provinz Bombay, Indien, als Sohn des Gerichtsbeamten Moreschwar Adhikari geboren. Meine erste Ausbildung habe ich in der Privatschule in Dadar, einem Vorort von Bombay, erhalten. Mit 13 Jahren siedelte ich dann auf die Wilson High School in Bombay über, die ich im Juni 1916 mit dem „Reife" - Zeugnis verließ. Ich bezog die Universität Bombay und studierte die exakten Naturwissenschaften (Chemie, Physik und Mathematik). Im Juni 1920 verließ ich mit dem B. Sc. - Zeugnis diese Universität, um mich weiter am Forschungsinstitut in Bangalore (Indian Institute of Science) auszubilden. Hier führte ich eine technisch - anorganische Untersuchung über die Reduktion von Schwerspat durch Kohle in Gegenwart von Magnesiumchlorid usw. aus, auf Grund welcher ich an der Universität Bombay den Grad M. Sc. erwerben konnte.

Zum Abschluß meines Studiums begab ich mich im Juli 1922 nach Deutschland, wo ich an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg unter Leitung von Herrn Prof. Volmer im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie wissenschaftlich arbeiten konnte.

Die vorliegende Arbeit führte ich vom Dezember 1924 bis jetzt aus.

Für das vielseitige Interesse und die Unterstützung, die Herr Prof. Volmer mir während meines $2\,^1/_2$jährigen Aufenthaltes im Institut stets zu Teil werden ließ, bin ich meinem hochverehrten Lehrer zu herzlichstem Dank verpflichtet.